

三水合醋酸钠复合相变材料储能特性研究

齐昊,章志强,王佳豪,张治国,索艳格,范志庚

(浙江科技学院 机械与能源工程学院,杭州 310023)

摘要: 为改善无机水合盐类相变材料存在的过冷及相分离两大缺陷,特以三水醋酸钠为原料,通过复配不同的成核剂和增稠剂获取最优配方,并研究该体系的相变参数。结果表明:成核剂焦磷酸钠能有效抑制三水醋酸钠体系的过冷度,且其有效添加量为 0.45 g;增稠剂聚丙烯酰胺可有效消除相分离现象,其有效添加量为 0.15 g;所得最佳三水醋酸钠复合相变材料储能体系的熔点为 58.65 °C,潜热值为 250.8 J/g。

关键词: 相变材料;储能;三水醋酸钠;过冷度

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2018)03-0199-06

Study on energy storage property of composite phase change material of modified sodium acetate trihydrate

QI Hao, ZHANG Zhiqiang, WANG Jiahao, ZHANG Zhiguo, SUO Yange, FAN Zhigeng

(School of Mechanical and Energy Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China)

Abstract: In order to rectify two common defects of inorganic salt hydrates: phase separation and supercooling, a high-performance composite phase change material (PCM) based on the sodium acetate trihydrate was prepared by optimizing the ratio of the nuclear agents and the thickening agents, with parameters of phase change analyzed accordingly. The results showed that adding 0.45 g sodium pyrophosphate as the nuclear agent and 0.15 g polyacrylamide as the thickening agent could effectively eliminate phase separation and inhibit supercooling degree respectively (based on 5 g sodium acetate trihydrate). The phase change enthalpy and melting point of modified sodium acetate trihydrate were 250.8 J/g and 58.65 °C respectively.

Keywords: phase change material; energy storage; sodium acetate trihydrate; supercooling degree

收稿日期: 2017-12-05

基金项目: 浙江省食品物流装备技术研究重点实验室开放基金项目(KF2016016zd;KF2016013yb);国家级大学生创新创业训练计划项目(201711057009)

通信作者: 索艳格(1982—),女,河南省洛阳人,副教授,博士,主要从事燃料电池技术与功能性材料研究。E-mail: suoyg@126.com。

潜热储能又称相变储能,是利用相变材料(phase change materials,PCM)发生形态变化时吸收或者释放热量从而达到热能存储的技术^[1]。相变材料按照相变的方式一般分为 4 类:固-固相变、固-液相变、固-气相变及液-气相变^[2]。目前对相变材料的研究主要集中于固-固相变和固-液相变中,与显热储能所需的材料相比,相变材料具有储能密度较大、效率高以及能够在恒温下较为稳定地吸热与放热等优点。在工业领域已经利用中高温相变储热技术,有效地将各种间歇性工业余热收集并转化成可以直接利用、储存和运输的能源^[4];在建筑领域相变材料可以与传统建材复合成具有蓄热和调温功能的新型建筑材料,该材料具有储能密度大以及近似恒温下的吸放热等优点,能有效维持室内环境的舒适度,并降低建筑采暖制冷所需的能耗和费用^[5]。由于有机相变储能材料可以将外界或体系中的热量以高储能密度的潜热储存方式加以储存,能够使低品位的热能转换成为具有高品位的能源,这一特点主要应用于太阳能领域^[6-7]。相变材料主要分为有机相变材料、无机相变材料和复合相变材料,其中应用较广泛的就是无机水合盐,主要包括碱及碱土金属的卤化物、磷酸盐、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐及醋酸盐等。无机水合盐类相变材料存在着过冷及相分离两大缺陷。过冷指液相的水溶液温度降低到其凝固点以下仍不发生凝固,这样就致使释热温度发生变动。过冷会使液体在温度降低的情况下黏度不断加大,从而阻碍分子的定向排列运动,使得过程中出现非晶态物质,减小了相变潜热^[8]。相分离指结晶水合盐在使用过程中的析出现象,使得部分的材料变成无机盐溶于水中,而剩余的固态盐则沉降到容器底部出现固液分离现象,这将导致材料的蓄热能力大幅度下降,缩短其使用周期^[9]。这两大缺陷直接关系到无机水合物相变材料的正常使用,故如何解决这两大缺陷也就成为当今无机水合物相变材料的研究重点^[10-11]。有研究表明使用成核剂可抑制过冷^[12],使用增稠剂可抑制相分离^[13],在前人研究的基础上笔者也就此方法展开进一步研究。

三水醋酸钠作为一种无机相变储能材料,具有潜热值高、导热性能好等优点^[14],但是在其凝固过程中,相分离和过冷问题严重影响了蓄热性能,限制了其应用^[15]。本研究以三水醋酸钠为相变原料,通过复配不同的成核剂和增稠剂获取有效配方,克服无机水合盐类相变材料存在的过冷及相分离问题,为其工业应用提供技术上的参考。

1 试 验

1.1 试验原料

相变材料:三水醋酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AR)。成核剂:焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, AR)、十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, AR)、九水硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR)。增稠剂:明胶(AR)、聚丙烯酰胺(PAM, AR)。

1.2 样品制备

在样品制备中,各组都称取 5.0 g 三水醋酸钠,再按照不同比例分别加入一定量的成核剂、增稠剂。摇晃试管使得样品充分混合,随后各试管中放入设置好参数的温度探头,封闭试管。

1.3 试验过程

将配置好的样品进行约 30 min 的 80 °C 恒温水浴加热,并采集温度数据。为了确保样品完全融化,试验后使样品在水浴中继续静置 20 min。随后将试样取出并于室温环境下静置,让其自然冷却凝固,同时继续采集温度数据,得到温度变化的步冷曲线。数据采集频率为 1 次/s。

2 结果与讨论

2.1 三水醋酸钠相变体系的过冷度

比较纯三水醋酸钠相变体系和三水醋酸钠复合相变体系过冷度的区别。试验共配置 3 组样品进行研究,所得相变步冷曲线如图 1 所示,过冷度数据如表 1 所示。

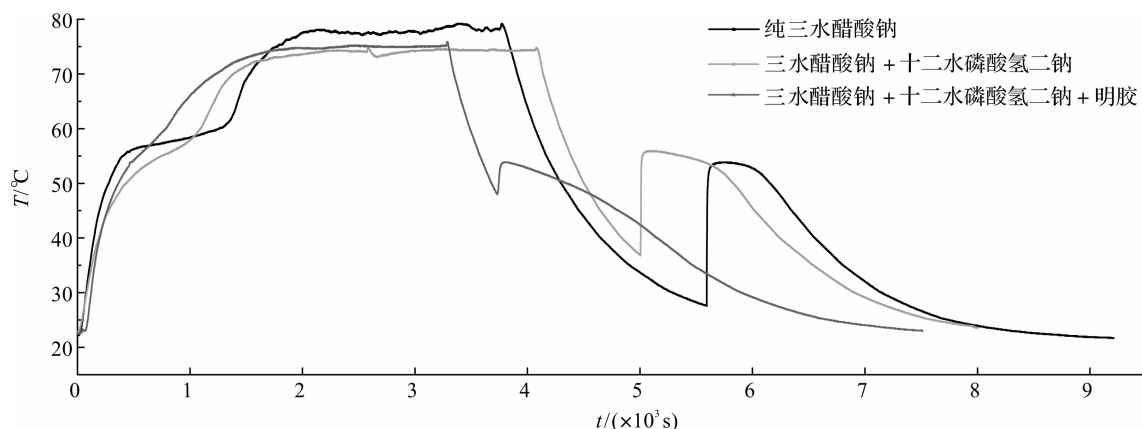


图1 不同复配三水醋酸钠相变体系步冷曲线

Fig. 1 Supercooling curve of sodium acetate trihydrate system with different additives

表1 不同复配三水醋酸钠的过冷温度

Table 1 Supercooling degree of sodium acetate trihydrate system with different additives

组别	样品	过冷度/°C
1	5 g 纯三水合醋酸钠	>30
2	5 g 三水醋酸钠+0.5 g 十二水磷酸氢二钠	19
3	5 g 三水醋酸钠+0.3 g 明胶+0.5 g 十二水磷酸氢二钠	5.7

由表1可知,纯三水醋酸钠相变体系过冷度超过30℃,这显然无法应用于实际的工业相变储能体系;而通过复配加入十二水磷酸氢二钠,过冷度下降到19℃;进一步再复配加入明胶,过冷度更是下降到了5.7℃。这说明通过成核剂和增稠剂的加入可以改善复配体系的过冷度问题。

2.2 成核剂

为确定抑制三水醋酸钠过冷效果的有效成核剂和配比,对焦磷酸钠、十二水磷酸氢二钠和九水硅酸钠3种成核剂进行了考察。

2.2.1 焦磷酸钠

为确定成核剂焦磷酸钠的有效配比,以5 g 三水醋酸钠为原料,配制4组不同配比的样品进行试验,所得相变步冷曲线如图2所示,过冷度数据如表2所示。由表2可知,焦磷酸钠是一种有效的成核剂,可以有效消除三水醋酸钠体系的过冷度,有效配比为5 g 三水醋酸钠+0.45 g 焦磷酸钠,其过冷度为0.3℃。

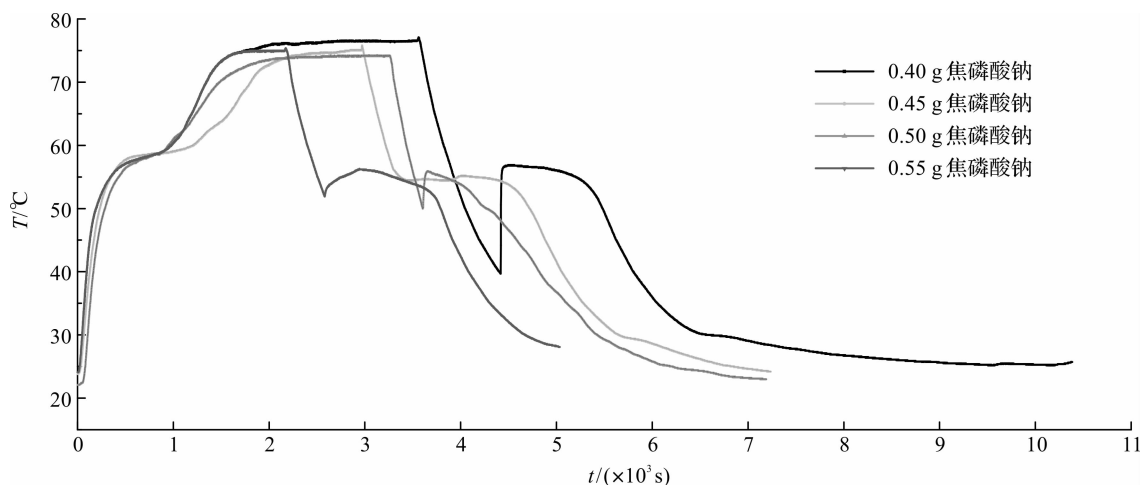


图2 不同焦磷酸钠配比三水醋酸钠体系步冷曲线

Fig. 2 Supercooling curve of sodium acetate trihydrate system with different amount of sodium pyrophosphate

表 2 不同焦磷酸钠配比三水醋酸钠体系的过冷度

Table 2 Supercooling degree of sodium acetate trihydrate system with different amount of sodium pyrophosphate

组别	焦磷酸钠/g	阶跃前最后温度/℃	相变水平温度峰值/℃	过冷度/℃
1	0.40	39.8	56.9	7.1
2	0.45	55.4	55.7	0.3
3	0.50	50.0	55.9	5.9
4	0.55	51.9	56.2	4.3

2.2.2 十二水磷酸氢二钠

为确定成核剂十二水磷酸氢二钠的有效配比,以 5 g 三水醋酸钠为原料,配制 5 组不同配比的样品进行试验,所得相变步冷曲线如图 3 所示,过冷度数据如表 3 所示。由表 3 可知,十二水磷酸氢二钠可以有效消除三水醋酸钠体系的过冷度,有效配比为 5 g 三水醋酸钠+0.425 g 十二水磷酸氢二钠,其过冷度为 3.4 ℃。

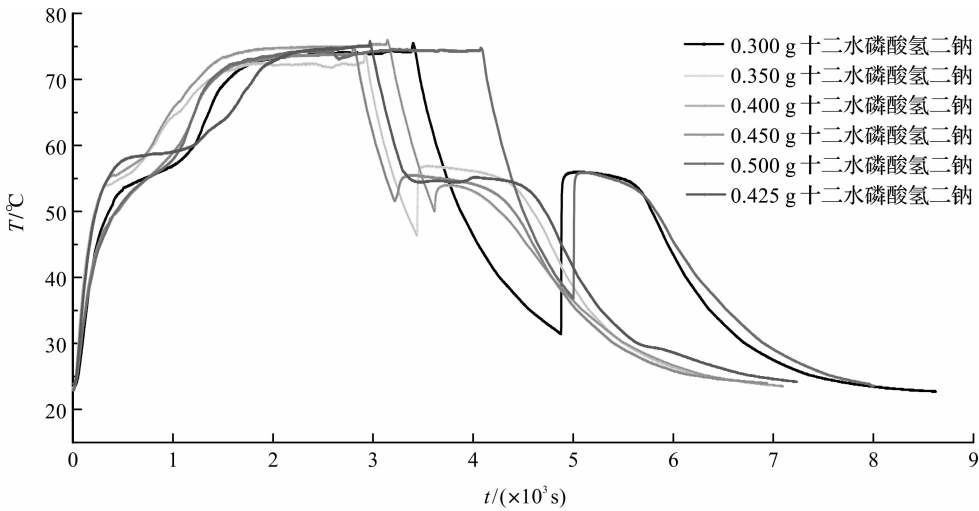


图 3 不同十二水磷酸氢二钠配比三水醋酸钠体系步冷曲线

Fig. 3 Supercooling curve of sodium trihydrate system with different amounts of disodium hydrogen phosphate

表 3 不同十二水磷酸氢二钠配比三水醋酸钠体系过冷度

Table 3 Supercooling degree of sodium acetate trihydrate system with different amounts of disodium hydrogen phosphate

组别	十二水磷酸氢二钠/g	阶跃前最后温度/℃	相变水平温度峰值/℃	过冷度/℃
1	0.300	31.4	55.9	25.5
2	0.350	46.4	56.8	10.4
3	0.400	50.0	54.0	4.0
4	0.450	51.6	55.4	3.8
5	0.500	36.9	54.8	17.9
6	0.425	51.0	54.4	3.4

2.2.3 九水硅酸钠

为确定成核剂九水硅酸钠的最佳配比,以 5 g 三水醋酸钠为原料,配制 5 组不同配比的样品进行试验,所得相变步冷曲线如图 4 所示。由图 4 可知,不同九水硅酸钠配比的三水醋酸钠体系的过冷现象并没有得到很好的消除,说明九水硅酸钠对于三水醋酸钠的过冷现象并没有很明显的影响。当配比为 5 g 三水醋酸钠+0.50 g 九水硅酸钠时,其过冷度仍有 16.8 ℃。

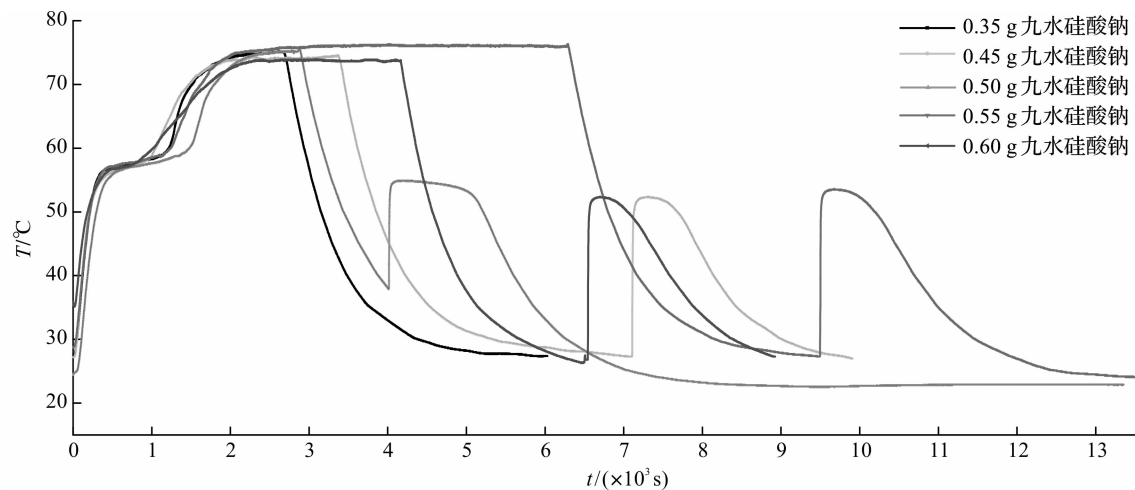


图 4 不同九水硅酸钠体配比三水醋酸钠体系步冷曲线

Fig. 4 Supercooling curve of sodium acetate trihydrate system with different amounts of hydrate sodium silicate

由以上 3 组试验结果可知,焦磷酸钠和十二水磷酸氢二钠都可以有效消除三水醋酸钠体系的过冷现象,其中焦磷酸钠效果更佳,因此选择焦磷酸钠作为成核剂。

2.3 增稠剂

2.3.1 明 胶

为确定增稠剂明胶对三水醋酸钠体系的影响,以 5 g 三水醋酸钠为原料,设置 5 组不同明胶配比的样品进行 20 次熔化-凝固循环试验,观察体系的分相分离情况,如表 4 所示。由表 4 可知,当明胶添加量达到 0.20 g 时,相分离现象得到有效抑制,这是由于增稠剂使得液体黏度增加,阻碍了水分子从水合盐中脱出。考虑到增稠剂含量的增加会引起相变温度的增加,从而对相变焓产生明显的影响,因此增稠剂不宜过多,选择 0.20 g 较为合适。

表 4 不同明胶配比三水醋酸钠体系试验现象

Table 4 Effects of the gelatin on phase separation of sodium acetate trihydrate system

组别	明胶/g	试验现象
1	0.10	试样浑浊,有沉淀物,相分离明显
2	0.15	试样浑浊,略有相分离
3	0.20	相分离现象消失
4	0.25	无相分离,液体较黏稠
5	0.30	无相分离,液体较黏稠

2.3.2 聚丙烯酰胺

为确定增稠剂聚丙烯酰胺对三水醋酸钠体系的影响,以 5 g 三水醋酸钠为原料,设置 5 组不同聚丙烯酰胺配比的样品进行 20 次熔化-凝固循环试验,观察体系的分相分离情况,如表 5 所示。由表 5 可知,当聚丙烯酰胺添加量达到 0.15 g 时,相分离现象得到有效抑制,随着聚丙烯酰胺含量的增加,试样逐渐变得黏稠,因此选择 0.15 g 较为合适。

表 5 不同聚丙烯酰胺配比三水醋酸钠试验现象

Table 5 Effects of the polyacrylamide on phase separation of sodium acetate trihydrate system

组别	聚丙烯酰胺/g	试验现象
1	0.10	试样白色浑浊,相分离明显
2	0.15	相分离消失
3	0.25	相分离消失
4	0.30	无相分离,液体较黏稠
5	0.35	无相分离,液体较黏稠

从上述 2 组试验结果可见,2 种增稠剂都可以有效抑制相分离现象,考虑到增稠剂不宜过多,选择聚丙烯酰胺作为增稠剂。

2.4 复配三水醋酸钠的相变体系的潜热

为进一步获得复配体系的工业应用价值,采用 DSC 测试所得复配三水醋酸钠的相变体系的潜热,结果如图 5 所示。所得复配三水醋酸钠相变体系的最佳配方为:5 g 三水醋酸钠+0.45 g 焦磷酸钠+0.15 g 聚丙烯酰胺,由图 5 可知该体系的熔点为 58.65 °C,潜热值为 250.8 J/g,潜热值大于文献报道的其他无机水合盐相变体系,工业应用价值巨大。

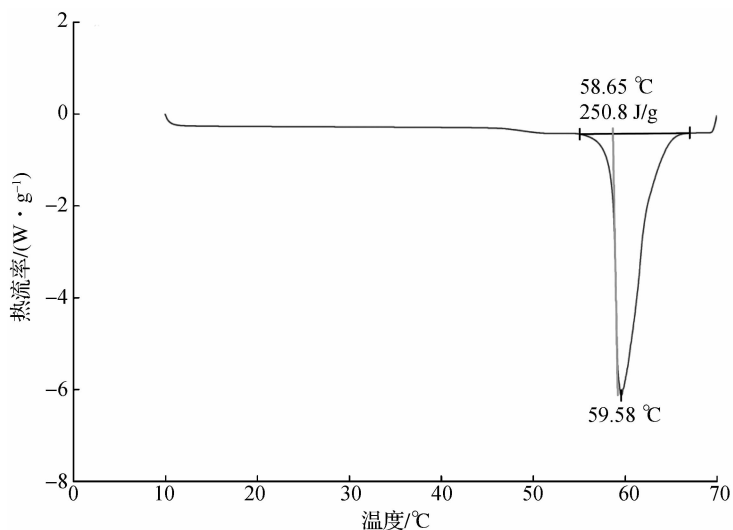


图 5 三水醋酸钠复合相变材料的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of sodium acetate trihydrate composite phase change material

3 结 论

笔者对三水醋酸钠体系进行了热分析试验研究,结果表明焦磷酸钠能较好地抑制三水醋酸钠体系的过冷度;聚丙烯酰胺对减少相分离效果较佳;较好的相变储能体系配方为 5 g 三水醋酸钠+0.45 g 焦磷酸钠+0.15 g 聚丙烯酰胺,可以有效地减小过冷度和相分离;经过 DSC 测试,该体系的熔点为 58.65 °C,潜热值为 250.8 J/g,具有明显的储热优势。

参考文献:

- [1] 张贺磊,方贤德,赵颖杰.相变储热材料及技术的研究进展[J].材料导报,2014,28(7):27.
- [2] 史巍,王传涛.相变材料研究综述[J].硅酸盐通报,2015,34(12):3518.
- [3] 杜祥琬.能源革命:为了可持续发展的未来[J].中国人口·资源与环境,2014,16(5):2.
- [4] 金翼,冷光辉,叶锋,等.中高温相变储热技术在工业余热回收中的应用[C]//第一届全国储能科学与技术大会.上海:中国化工学会储能工程专业委员会,2014.
- [5] 梁才航,黄翔,李毅,等.相变材料在建筑中的应用[J].建筑热能通风空调,2004,23(4):23.
- [6] 王永川,陈光明,张海峰,等.相变储能材料及其实际应用[J].热力发电,2004,33(11):10.
- [7] 赵杰,唐炳涛,张淑芬,等.有机相变储能材料研究进展[J].中国科技论文在线,2010,5(9):662.
- [8] 刘乐.无机相变储能材料的应用研究进展[J].河北工业大学成人教育学院学报,2004,19(1):15.
- [9] TELKES M. Nucleation of supersaturated inorganic salt solutions[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1952, 44(6):112.
- [10] REDDY K D, VENKATARAMAIAH P, LOKESH T R. Parametric study on phase change material based thermal energy storage system[J]. Energy & Power Engineering, 2014, 6(14):537.
- [11] DANNEMAND M. An investigation of the thermal energy storage capacity of Glaubers' salt with respect to thermal cycling[J]. Solar Energy, 1980, 25(3):255.
- [12] 刘欣,高学农,方玉堂.相变储热材料 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的过冷和相分离研究[J].节能技术,2012,30(6):500.
- [13] 路阳,熊文嘉,王克振,等.成核剂对储热材料 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 过冷性能的影响[J].兰州理工大学学报,2015,41(2):18.
- [14] 杨宁,王瑾,柳建华,等.一种添加纳米颗粒的共晶盐空调蓄冷材料实验研究[J].建筑节能,2017,45(1):10.
- [15] 丁红雨,李慧星,冯国会.基于相变材料三水醋酸钠蓄热性能实验研究[J].建筑节能,2014,42(10):43.